

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11092911 A**

(43) Date of publication of application: **06 . 04 . 99**

(51) Int. Cl

**C23C 8/28**

(21) Application number: **09248551**

(22) Date of filing: **12 . 09 . 97**

(71) Applicant: **CITIZEN WATCH CO LTD**

(72) Inventor: **SHIBUYA YOSHITSUGU  
SATO MASAHIRO  
SATOU ATSUSHI**

**(54) HARDENING TREATMENT INTO TITANIUM  
HARDENED MEMBER**

**(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To apply hardening treatment to a titanium member without generating surface roughening and colored material formation by applying the hardening treatment to the titanium member under reduced pressure atmosphere containing nitrogen component and oxygen component at the same temp. after applying the annealing treatment to the titanium member under vacuum condition at a specific temp. and cooling under reduced pressure atmosphere of He, etc.

**SOLUTION:** The Ti or Ti alloy member is heated at 700-800°C for a prescribed time in the vacuum vessel under vacuum atmosphere or reduced pressure

atmosphere of He or Ar to apply the annealing treatment. Successively, under reduced pressure atmosphere introducing gas containing N component and O component such as NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, etc., and if necessary, further mixing H<sub>2</sub>O or O<sub>2</sub>, the Ti member after annealing is held at the same temp. as the heating temp. for the prescribed time. By this method, N and O are diffused from the surface to the inner part of the Ti member and made to solid-solution to form the hardened layer. Thereafter, under reduced pressure atmosphere introducing He or Ar in the vacuum vessel, the Ti member already subjected to the hardening treatment is held for the prescribed time at the same temp. as the hardening treatment temp. and thereafter, cooled to the room temp.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-92911

(43)公開日 平成11年(1999)4月6日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 23 C 8/28

識別記号

F I

C 23 C 8/28

審査請求 未請求 請求項の数 3 OL (全 15 頁)

(21)出願番号

特願平9-248551

(22)出願日

平成9年(1997)9月12日

(71)出願人 000001960

シチズン時計株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 渋谷 義雄

埼玉県所沢市大字下富字武野840番地 シ

チズン時計株式会社技術研究所内

(72)発明者 佐藤 雅浩

埼玉県所沢市大字下富字武野840番地 シ

チズン時計株式会社技術研究所内

(72)発明者 佐藤 僕司

埼玉県所沢市大字下富字武野840番地 シ

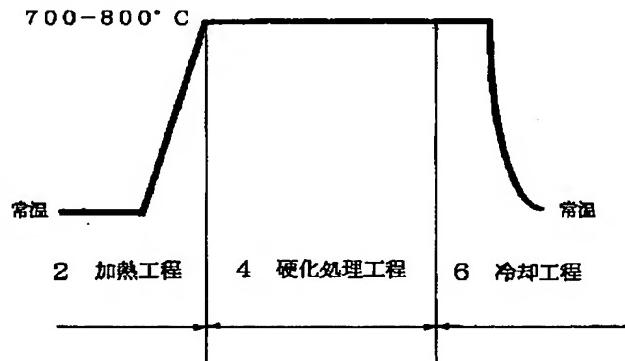
チズン時計株式会社技術研究所内

(54)【発明の名称】チタン硬化部材の硬化処理方法

(57)【要約】

【課題】チタンおよびチタン合金からなる部材において、処理前の表面状態を維持したままで表面と内部を硬化処理することにより外観品質が優れたチタン硬化部材の硬化処理方法を提供することにある。

【解決手段】真空槽内部に加熱手段とチタンおよびチタン合金からなる部材を配置し高真空排気した後、真空雰囲気中またはヘリウムもしくはアルゴンを導入した減圧雰囲気中でチタンおよびチタン合金からなる部材を加熱手段により700～800℃まで所定時間加熱し焼鈍処理した後、窒素成分と酸素成分を含むガスを導入した減圧雰囲気中で加熱状態を所定時間保持しチタンおよびチタン合金からなる部材中に窒素と酸素を熱拡散により拡散、固溶させ硬化層を形成させた後、減圧のヘリウム雰囲気中もしくは減圧のアルゴン雰囲気中で常温まで冷却させて硬化処理を行なう。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガス導入口とガス排気口とを備えた真空槽に加熱手段とトレイとチタンおよびチタン合金からなる部材を配置し真空槽内部を真空排気した後、真空雰囲気中もしくはヘリウムを導入した減圧雰囲気中もしくはアルゴンを導入した減圧雰囲気中でトレイ上に載置されたチタンおよびチタン合金からなる部材を加熱手段により700～800℃まで所定時間加熱し焼鈍処理する加熱工程と、

一酸化窒素ガスもしくは二酸化窒素ガスもしくは亜酸化窒素ガスなどの窒素成分と酸素成分を同時に含むガスを導入した減圧雰囲気中で加熱工程と同一温度で所定時間保持しチタンおよびチタン合金からなる部材の表面から内部へ窒素と酸素を拡散、固溶させて硬化層を形成させる硬化処理工程と、

一酸化窒素ガスもしくは二酸化窒素ガスもしくは亜酸化窒素ガスなどの窒素成分と酸素成分を同時に含むガスの供給を停止し真空排気した後にヘリウムもしくはアルゴンを導入した減圧雰囲気中で硬化処理工程と同一温度で所定時間保持した後に常温まで冷却する冷却工程と、からなることを特徴とするチタンおよびチタン合金からなるチタン硬化部材の硬化処理方法。

【請求項2】 ガス導入口とガス排気口とを備えた真空槽に加熱手段とトレイとチタンおよびチタン合金からなる部材を配置し真空槽内部を真空排気した後、真空雰囲気中もしくはヘリウムを導入した減圧雰囲気中もしくはアルゴンを導入した減圧雰囲気中でトレイ上に載置されたチタンおよびチタン合金からなる部材を加熱手段により700～800℃まで所定時間加熱し焼鈍処理する加熱工程と、

一酸化窒素ガスもしくは二酸化窒素ガスもしくは亜酸化窒素ガスなどの窒素成分と酸素成分を同時に含むガスに水蒸気もしくは酸素ガスを混合させたガスを導入した減圧雰囲気中で加熱工程と同一温度で所定時間保持しチタンおよびチタン合金からなる部材の表面から内部へ窒素と酸素を拡散、固溶させて硬化層を形成させる硬化処理工程と、

一酸化窒素ガスもしくは二酸化窒素ガスもしくは亜酸化窒素ガスなどの窒素成分と酸素成分を同時に含むガスに水蒸気もしくは酸素ガスを混合させたガスの供給を停止し真空排気した後にヘリウムもしくはアルゴンを導入した減圧雰囲気中で硬化処理工程と同一温度で所定時間保持した後に常温まで冷却する冷却工程と、からなることを特徴とするチタンおよびチタン合金からなるチタン硬化部材の硬化処理方法。

【請求項3】 ガス導入口とガス排気口とを備えた真空槽に加熱手段とトレイとチタンおよびチタン合金からなる部材を配置し真空槽内部を真空排気した後、真空雰囲気中もしくはヘリウムを導入した減圧雰囲気中もしくはアルゴンを導入した減圧雰囲気中でトレイ上に載置され

たチタンおよびチタン合金からなる部材を加熱手段により700～800℃まで所定時間加熱し焼鈍処理する加熱工程と、

アンモニアガスに水蒸気もしくは酸素ガスを混合させたガスを導入した減圧雰囲気中で加熱工程と同一温度で所定時間保持しチタンおよびチタン合金からなる部材の表面から内部へ窒素と酸素を拡散、固溶させて硬化層を形成させる硬化処理工程と、

アンモニアガスに水蒸気もしくは酸素ガスを混合させたガスの供給を停止し真空排気した後にヘリウムもしくはアルゴンを導入した減圧雰囲気中で硬化処理工程と同一温度で所定時間保持した後に常温まで冷却する冷却工程とからなることを特徴とするチタンおよびチタン合金からなるチタン硬化部材の硬化処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、チタンおよびチタン合金からなり、その表面と内部が硬化処理されたチタン硬化部材の硬化処理方法に関するもので、特に装飾用品として用いられるチタンおよびチタン合金製の時計ケース、時計バンド、ピアス、イアリング、指輪、眼鏡フレームなどの硬化処理方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、チタンおよびチタン合金はメタルアレルギーを起こしにくい、人にやさしい金属として注目されている。時計、眼鏡、宝飾などに代表される装飾用品についても上記のコンセプトは広く支持されているが、一方で使用中のキズ発生などによる外観品質の低下が大きな問題として指摘されている。これは主に、チタンおよびチタン合金からなる部材自身の表面硬度の低さに起因するものであり、解決を目指して種々の表面硬化処理が試みられている。表面硬化処理には、大きく分けて金属部材表面に硬質膜を被覆する方法と金属部材自身を硬化する方法がある。金属部材表面に硬質膜を被覆する方法としては電気メッキに代表されるウェットプロセス、真空蒸着・イオンプレーティング・スパッタリング・プラズマCVDなどに代表されるドライプロセスが公知であり、一方、金属部材自身を硬化する方法としてはイオン注入、イオン窒化、ガス窒化、浸炭などが知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、チタンおよびチタン合金からなる部材の表面硬度を増加させるために部材上に硬質膜を被覆形成させた場合には、部材と被膜間の密着性に難があり膜剥離の問題に対しては完全に解決するまでには至っていないことや、部材上に直接被膜を施すことから、チタンおよびチタン合金の地金色のままでの表面硬化層が得られないという欠点があった。

【0004】一般にチタンおよびチタン合金を硬化処理

する方法としてイオン窒化、ガス窒化などの方法が広く採用されているが、これらの方法を採用した場合、表面でキズがつきにくい高硬度の表面硬化層を得るために、表面から $1 \mu\text{m}$ の深さでのビッカース硬度H<sub>V</sub>が最低でも $H_V = 750$ 以上の値が必要である。表面から $1 \mu\text{m}$ の深さでのビッカース硬度H<sub>V</sub> = 750以上を得るためにには処理温度を $850^\circ\text{C}$ 以上に設定しなければならないが、処理温度が $850^\circ\text{C}$ 以上の高温度では部材の結晶粒が粗大化して表面粗れが生ずることや、部材の表面に窒化チタンに代表されるチタンと窒素の化合物や二酸化チタンに代表されるチタンと酸素の化合物形成し黄色く着色してしまうため、処理前の表面状態を維持し、かつチタン地金色のままでの硬化処理ができないなどの問題があった。また、処理時間も長く生産性にも難点があった。従って、本発明の課題は、表面粗れを生じさせない温度で部材を硬化処理し、表面に窒化チタンや二酸化チタンなどの着色物質を形成させずに表面から $1 \mu\text{m}$ の深さでのビッカース硬度H<sub>V</sub> = 750以上を有する硬化層を形成させる硬化処理方法を見い出すことである。

【0005】本発明の目的は、チタンおよびチタン合金からなる部材において、表面粗れを生じさせず、表面に着色物質を形成させずに処理前の表面状態を維持したままで部材の表面と内部が硬化処理されたキズのつきにくい高硬度のチタンおよびチタン合金からなるチタン硬化部材の硬化処理方法を提供することにある。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明において上記課題を解決するために、ガス導入口とガス排気口とを備えた真空槽に加熱手段とトレイとチタンおよびチタン合金からなる部材を配置し真空排気した後、真空雰囲気中またはヘリウムもしくはアルゴンを該真空槽内部に導入した減圧雰囲気中でトレイ上に載置されたチタンおよびチタン合金からなる部材を加熱手段により $700 \sim 800^\circ\text{C}$ まで所定時間加熱し焼鈍処理する加熱工程と、窒素成分と酸素成分を含むガスを導入した減圧雰囲気中で加熱工程と同一温度で所定時間保持しチタンおよびチタン合金からなる部材の表面から内部へ窒素と酸素を拡散、固溶させて窒素と酸素が固溶した硬化層を形成させる硬化処理工程と、窒素成分と酸素成分を含むガスの供給を停止し真空排気した後にヘリウムもしくはアルゴンを導入した減圧雰囲気中で硬化処理工程と同一温度で所定時間保持した後に常温まで冷却する冷却工程とからなる3工程により硬化処理することを特徴とする硬化処理方法により達成される。

【0007】表面状態を維持したままで深い硬化層を有する硬化部材の硬化処理方法を種々検討した結果、以下の硬化処理方法を用いることによりチタンおよびチタン合金からなる部材の表面と内部を硬化処理することが可能であることを見い出した。すなわち、加熱手段とトレイとチタンおよびチタン合金からなる部材を配置した真

空槽内部を残留ガスの影響が排除できる圧力まで真空排気した後に、真空雰囲気中またはヘリウムもしくはアルゴンを真空槽内部に導入した減圧雰囲気中でトレイ上に載置されたチタンおよびチタン合金からなる部材を加熱手段により $700 \sim 800^\circ\text{C}$ まで所定時間加熱し焼鈍処理する加熱工程と、酸素成分と窒素成分を含んだガスを真空槽内部に導入した減圧雰囲気中で加熱工程と同一温度で所定時間保持し部材の表面から内部へ窒素と酸素を拡散、固溶させて窒素や酸素の化合物を形成させることなく硬化層を形成させる硬化処理工程と、窒素成分と酸素成分を含むガスに供給を停止し真空排気した後にヘリウムもしくはアルゴンを導入した減圧雰囲気中で硬化処理工程と同一温度で所定時間保持した後に、加熱を停止し常温まで冷却されることにより部材の表面とその内部を硬化処理させることが可能となる。

【0008】このとき表面粗れを生じさせないことと最表面での硬度を上昇させるためには、チタンおよびチタン合金からなる部材の表面近傍で窒素と酸素が固溶した第1の硬化層を形成していること、また深い硬化層を得るために深さ方向に酸素が深く固溶した第2の硬化層を形成していることである。このような構成の硬化層を形成させることにより、表面粗れを生じさせずに処理前の表面状態を維持したままでの表面硬化処理が可能となる。

【0009】図1は本発明における、チタンおよびチタン合金からなる部材を硬化処理するための硬化処理方法の工程を示す図である。本発明における硬化処理方法の工程は、加熱工程2、硬化処理工程4、冷却工程6により構成されている。すなわち、真空槽内を $1 \times 10^{-6}$

Torr以下圧力まで真空排気した後、真空雰囲気中またはヘリウムもしくはアルゴンを導入した減圧雰囲気中で部材を加熱手段により $700 \sim 800^\circ\text{C}$ まで所定時間加熱して焼鈍処理する加熱工程2と、窒素成分と酸素成分を含んだガスを真空槽内部に導入した減圧雰囲気中で加熱工程2と同一温度で所定時間保持し、チタンおよびチタン合金からなる部材の表面から内部へ窒素と酸素を拡散、固溶させ硬化層を形成させる硬化処理工程4と、減圧のヘリウム雰囲気もしくは減圧のアルゴン雰囲気中で硬化処理工程4と同一温度で所定時間保持した後に加熱を停止して常温まで冷却する冷却工程6とからなる3工程から構成されていることを特徴としている。

【0010】チタンおよびチタン合金からなる部材を $700 \sim 800^\circ\text{C}$ まで加熱し焼鈍処理する加熱工程2は、熱間鍛造後の研磨加工でチタンおよびチタン合金からなる部材を加工するときに発生する加工ひずみ層を緩和させることを目的として行なうものである。加工ひずみ層は研磨加工時の応力が格子ひずみとなって残っている状態で結晶的にはアモルファス相である。研磨加工後のチタンおよびチタン合金からなる部材に対し焼鈍処理を行なわざ硬化処理を施すと、加工ひずみ層を緩和しながら

窒素と酸素の拡散、固溶を行なうことになるため、チタンおよびチタン合金からなる部材の最表面では窒素と酸素の反応量が高くなり、内部へ拡散、固溶する量よりも最表面層で反応する量の方が大きくなり、結果として最表面に着色物質である窒化チタンなどの窒化物や二酸化チタンなど酸化物のが形成される。この着色物質が形成されると外観品質が低下するため硬化部材として好ましい状態ではない。従って研磨加工したチタンおよびチタン合金からなる部材は本発明における硬化処理工程4を施す前に加熱工程2を施す必要がある。

【0011】硬化処理工程4は加熱工程2が終了後、直ちに窒素成分と酸素成分を含むガスを真空槽内に導入した減圧雰囲気中で加熱工程2と同じ加熱状態を所定時間保持することを特徴としている。

【0012】図2に鏡面外観を有するJIS規格で定義されたチタン第2種材を、亜酸化窒素ガス雰囲気中で処理温度をバラメーターにとり690~810℃に変化させ5時間硬化処理した後のピッカース硬度を測定した結果を示す。処理温度が690℃以下の温度では、表面から $1\text{ }\mu\text{m}$ での深さでのピッカース硬度がHv=750以下となり充分な硬化処理がなされない。この原因は690℃以下の温度ではチタンおよびチタン合金からなる部材に対し窒素と酸素が充分に拡散、固溶しないため硬化層が形成されず表面硬度が上昇しないからである。一方、処理温度が810℃以上ではチタンおよびチタン合金からなる部材に対して窒素の拡散、固溶速度が大きく、厚い硬化層が得られるため表面から $1\text{ }\mu\text{m}$ の深さでのピッカース硬度はHv=1140となるが処理温度が高いために結晶粒が粗大化して表面粗れが発生してしまい、処理前の表面状態を維持することができない。

【0013】図3(a)は鏡面外観を有するJIS規格で定義されたチタン第2種材の未処理品の表面をX線の入射角 $\alpha=0\text{, }5^\circ$ で薄膜X線回折により分析した結果を示す。同様に、図3(b)は亜酸化窒素ガス雰囲気中でチタン第2種材を処理温度800℃で、図3(c)は亜酸化窒素ガス雰囲気中でチタン第2種材を処理温度810℃で5時間処理した後の表面を薄膜X線回折により分析した結果を示す。処理温度800℃のピークはチタン第2種材とほぼ同等のピークを示していて、表面に着色物質である窒化チタンなどの窒化物や二酸化チタンなどの酸化物を形成しておらず、目視による外観検査でも表面は無着色である。これに対し、処理温度810℃ではチタン第2種材のピークと異なり、2θで $26.0^\circ$ の部分に明かなピークが認められ、これは着色物質である二酸化チタンのピークと一致する。また、 $37.0^\circ$ と $41.6^\circ$ の部分に弱いピークが認められるが、これは本来 $36.7^\circ$ と $42.6^\circ$ に現れるピークが低角側にシフトしたものと考えられ、これは着色物質である窒化チタンのピークと一致する。目視による外観検査でも表面が黄色く着色していることから、表面に二酸化チ

タンと窒化チタンが形成されていることは明らかである。従って処理温度が810℃以上では、表面への窒素と酸素の供給量が過剰となり着色物質である二酸化チタンや窒化チタンを形成して外観品質を低下させるため硬化部材への適用は困難である。

【0014】以上の理由から、本発明において硬化処理工程4の処理温度は700~800℃の範囲内とする必要がある。チタンおよびチタン合金からなる部材を処理前の表面状態を維持したままで部材の表面と内部を硬化

10 处理するためには、表面粗れを生じさせないこと、部材の表面近傍で窒素と酸素が化合物を形成せずに固溶した状態で硬化層を形成していることである。このような構成の硬化層を形成させることにより、表面粗れを生じさせずに処理前の表面状態を維持したまでの表面硬化処理が可能となる。

【0015】窒素成分と酸素成分を同時に含むガスとしては一酸化窒素ガスもしくは二酸化窒素ガスもしくは亜酸化窒素ガスを用いることができる。窒素成分を含むガスとしてはアンモニアガスを用いることができる。酸素成分を含むガスとしては水蒸気もしくは酸素ガスを用いることができる。またこれらのガスにヘリウムもしくはアルゴンを混合させたガスを用いてもかまわない。重要なことはチタンおよびチタン合金からなる部材に対し、表面から窒素と酸素が、窒化チタンなどの窒化物や二酸化チタンなどの酸化物を形成することなく拡散、固溶し、表面近傍で窒素と酸素が固溶した第1の硬化層を、さらに第1の硬化層よりも内側に酸素が深く固溶した第2の硬化層を形成していることである。

【0016】冷却工程6は硬化処理工程4が終了したチ30 タンおよびチタン合金からなる部材の表面に着色物質である窒化チタンなどの窒化物や二酸化チタンなどの酸化物を形成させることなく、速やかに常温まで冷却させ真空槽内部から取り出すため工程である。冷却工程6は硬化処理工程4が終了後、窒素成分と酸素成分を含むガスの供給を停止し真空排気した後にヘリウムもしくはアルゴンを導入した減圧雰囲気中で硬化処理工程4と同一温度で所定時間保持した後に常温まで冷却することを特徴としている。冷却工程6を硬化処理工程4と同一のガス雰囲気とすると、冷却しながら窒素と酸素を供給していることになるため、チタンまたはチタン合金からなる部材の表面から窒素と酸素が拡散しなくなった後も吸着し続け、窒素と酸素の供給過多となり表面で着色物である窒化チタンなどの窒化物や二酸化チタンなどの酸化物を形成する。この着色物質である窒化チタンなどの窒化物や二酸化チタンなどの酸化物の形成を防止するために冷却工程6の雰囲気はヘリウムもしくはアルゴン雰囲気とする必要がある。重要なことは冷却工程6では、窒素成分と酸素成分を含むガス雰囲気としないことである。

【0017】本発明において、チタンおよびチタン合金からなる硬化部材とは、その表面と内部が硬化処理され50

たものでチタンおよびチタン合金製の時計ケース、時計バンド、ピアス、イアリング、指輪、眼鏡フレームなどの装飾用品の他にも、処理前の表面状態を維持したまで硬化処理が可能な部材であれば、前記の装飾用品に限らず適用可能なもの全てを意味するものである。

### 【0018】

【発明の実施の形態】本発明においては、チタンおよびチタン合金からなる部材を処理前の表面状態を維持したまま硬化処理することが目的であり、これに対しては、ガス導入口とガス排気口とを備えた真空槽に加熱手段とトレイとチタンおよびチタン合金からなる部材を配置し、高真空排気した後に真空雰囲気もしくはヘリウムもしくはアルゴンの減圧雰囲気中でトレイ上に載置された部材を加熱手段により700～800℃まで所定時間加熱し焼鈍処理する加熱工程2と、窒素成分と酸素成分を含むガスを該真空槽内部に導入した減圧雰囲気中で加熱工程2と同一温度で所定時間保持し部材の表面から内部へ窒素と酸素を拡散、固溶させ硬化層を形成させる硬化処理工程4と、ヘリウムまたはアルゴンを導入した減圧雰囲気中で硬化処理工程4と同一温度で所定時間保持した後に加熱を停止し常温まで冷却する冷却工程6とからなる3工程により硬化処理することを特徴とする硬化処理方法を採用することで、その目的が達成される。

### 【0019】

#### 【実施例】

(実施例1) 本発明の第1の実施例を図4、図5を用いて説明する。図4はチタンおよびチタン合金からなる部材を硬化処理するための装置構成を示す模式図で、図5は硬化処理された部材の構造を示す断面模式図である。ガス導入口16とガス排気口20を備えた真空槽12の内部には、基材支持台であるトレイ10上にチタンおよびチタン合金からなる部材8と、チタンおよびチタン合金からなる部材8を加熱して活性化するための加熱手段としてヒーター14が配置されている。真空槽12の内部をガス排気口20を通じて真空ポンプ22により、残留ガス雰囲気の影響が排除される $1 \times 10^{-5}$  Torr 以下の圧力まで真空排気した後にヒーター14によりチ\*

\* タンおよびチタン合金からなる部材8を690～810℃まで30分間加熱し焼鈍処理してから、ガス導入口16のガス導入弁18を開け亜酸化窒素ガスを導入し圧力を0.3 Torrに調整した雰囲気中で焼鈍処理したときの温度を保ながら5時間一定に保持して、チタンおよびチタン合金からなる部材8の表面に窒素30と酸素32を吸着及び拡散させて、チタンおよびチタン合金からなる部材8の表面から内部へ窒素30と酸素32を拡散、固溶させて第1の硬化層26と第2の硬化層28からなる表面硬化層24を形成した。この後、ガス導入口16のガス導入弁18を閉じ、ガス排気口20を通じて真空ポンプ22により真空槽12の内部を $1 \times 10^{-5}$  Torr以下圧力まで真空排気してから、ガス導入口16のガス導入弁18を開けアルゴンを導入し圧力を0.5 Torrに調整した雰囲気中で硬化処理したときの温度を保ながら30分間一定に保持した後、ヒーター14による加熱を停止しアルゴン雰囲気中で常温まで冷却した。

【0020】被硬化処理部材には、鏡面外観を有するJIS規格で定義されたチタン第2種材からなる時計ケースを使用し、上記690～810℃の温度範囲で処理温度を変化させて処理した。その後に硬さ、表面粗れ、表面組織の結晶粒の大きさ、着色物質である窒化チタンや二酸化チタンの形成の有無を測定評価した。硬さはビックカース硬度計により測定し、表面から $1 \mu\text{m}$ の深さでのビックカース硬度HV=750以上を合格とした。表面粗れは表面粗さ計を使用して平均表面粗さRaを測定し、 $0.4 \mu\text{m}$ 以下のものを合格とした。結晶粒Rcの大きさは表面の結晶組織を電子顕微鏡により測定し、 $20 \sim 65 \mu\text{m}$ の範囲内にあるものを合格とした。着色物質である窒化チタンや二酸化チタンの形成の有無はX線入射角 $\alpha=0.5^\circ$ の薄膜X線回折により測定し、窒化チタンや二酸化チタンのピークが存在しないものを合格とした。これらの測定結果を表1に示す。

### 【0021】

#### 【表1】

| 番号 | 処理温度(℃) | 表面から1.0μmの深さでの(Hv) | 処理後の平均表面粗さRa(μm) | 処理後の結晶粒の大きさRc(μm) | 処理後の表面での窒化チタンまたは二酸化チタンの有無 | 評価結果 |
|----|---------|--------------------|------------------|-------------------|---------------------------|------|
| a  | 690     | 590                | 0.25             | 20~50             | なし                        | 不合格  |
| b  | 700     | 760                | 0.25             | 30~50             | なし                        | 合格   |
| c  | 800     | 950                | 0.40             | 30~65             | なし                        | 合格   |
| d  | 810     | 1140               | 1.0              | 70~220            | 窒化チタンと二酸化チタンが存在           | 不合格  |
| e  | 未処理     | 180                | 0.2              | 20~50             | ——                        | ——   |

【0022】試料番号a～dはそれぞれ、690℃から810℃まで処理温度を変化させて処理したもので、試料番号eは未処理のチタン第2種材である。

【0023】表1から明らかなように、試料番号a(処理温度690℃)では処理後の平均表面粗さRa、処理後の結晶粒の大きさRcとともに試料番号eの未処理のチタン第2種材とほぼ同等で外観品質は良好であるが、表面から1.0μmの深さでの硬度がHv=590と低く充分な厚みを有する硬化層が形成されていない。試料番号d(処理温度810℃)は表面1.0μmの深さでの硬度がHv=1140と高いが、処理後の平均表面粗さがRa=1.0μmと大きく、また処理後の結晶粒もRc=70~220μmに粗大化していて処理後の表面粗れが顕著に認められ処理前の表面状態を維持した硬化処理がなされていない。また処理後の表面には二酸化チタンと窒化チタンのピークが明らかに認められるので窒素と酸素が固溶した状態での硬化層が形成されていない。これらに対し試料番号b(処理温度700℃)では表面から1.0μmの深さでの硬度がHv=760と高く、処理後の平均表面粗さはRa=0.25μm、処理後の結晶粒もRc=30~50μmと試料番号eの未処理のチタン第2種材と比較してほとんど変化がなく処理前の表面状態を維持したままの硬化処理がなされている。また、処理後の表面では二酸化チタンや窒化チタンのピークが認められないことから、窒素と酸素が窒化物、酸化物を形成せずに固溶した状態で硬化層を形成していることが明らかである。同様に試料番号c(処理温度800℃)では表面から1.0μmの深さでの硬度がHv=950と高く、処理後の平均表面粗さはRa=0.40μm、処理後の結晶粒もRc=30~65μmと試料番号eの未処理のチタン第2種材と比較してほとんど変化が

なく処理前の表面状態を維持したままの硬化処理がなされている。また、処理後の表面では二酸化チタンや窒化チタンのピークが認められないことから、窒素と酸素が窒化物、酸化物を形成せずに固溶した状態で硬化層を形成していることが明らかである。

【0024】(実施例2)本発明の第2の実施例を図4、図5を用いて説明する。図4はチタンおよびチタン合金からなる部材を硬化処理するための装置構成を示す模式図で、図5は硬化処理された部材の構造を示す断面模式図である。ガス導入口16とガス排気口20を備えた真空槽12の内部には、基材支持台であるトレイ10上にチタンおよびチタン合金からなる部材8と、チタンおよびチタン合金からなる部材8を加熱して活性化するための加熱手段としてヒーター14が配置されている。真空槽12の内部をガス排気口20を通じて真空ポンプ22により、残留ガス雰囲気の影響が排除される1×10<sup>-6</sup>Torr以下圧力まで真空排気した後、ガス導入口16のガス導入弁18を開けヘリウムを導入し圧力を0.2Torrに調整し、ヒーター14によりチタンおよびチタン合金からなる部材8を690~810℃まで30分間加熱し焼鈍処理してから、ガス導入口16のガス導入弁18を閉じ、ガス排気口20を通じて真空ポンプ22により真空槽12の内部を1×10<sup>-3</sup>Torr以下圧力まで真空排気してから、ガス導入口16のガス導入弁18を開け亜酸化窒素ガスに水蒸気を混合させたガスを導入し圧力を0.2Torrに調整した雰囲気中で焼鈍処理したときの温度を保ながら5時間一定に保持して、チタンおよびチタン合金からなる部材8の表面に窒素30と酸素32を吸着及び拡散させて、チタンおよびチタン合金からなる部材8の表面から内部へ窒素30と酸素32を拡散、固溶させて第1の硬化層26と

第2の硬化層28からなる表面硬化層24を形成した。この後、ガス導入口16のガス導入弁18を閉じ、ガス排気口20を通じて真空ポンプ22により真空槽12の内部を $1 \times 10^{-3}$  Torr以下の圧力まで真空排気してから、ガス導入口16のガス導入弁18を開けヘリウムを導入し圧力を0.2 Torrに調整した雰囲気中で硬化処理したときの温度を保ながら30分間一定に保持した後、ヒーター14による加熱を停止しヘリウム雰囲気中で常温まで冷却した。

\*

\*【0025】本実施例2においても、被硬化処理部材には実施例1と同様に鏡面外観を有するJIS規格に定義されたチタン第2種材からなる時計ケースを実施例1と全く同等な温度条件で処理した後、実施例1と同様に、硬さ、表面粗れ、表面組織の結晶粒の大きさ、着色物質である窒化チタンや二酸化チタンの有無を測定した。これらの測定結果を表2に示す。

## 【0026】

【表2】

| 番号 | 処理温度(℃) | 表面から1.0μmの深さでの(Hv) | 処理後の平均表面粗さRa(μm) | 処理後の結晶粒の大きさRc(μm) | 処理後の表面での窒化チタンまたは二酸化チタンの有無 | 評価結果 |
|----|---------|--------------------|------------------|-------------------|---------------------------|------|
| f  | 690     | 600                | 0.25             | 20~50             | なし                        | 不合格  |
| g  | 700     | 770                | 0.25             | 30~50             | なし                        | 合格   |
| h  | 800     | 940                | 0.35             | 30~60             | なし                        | 合格   |
| i  | 810     | 1170               | 1.2              | 70~230            | 二酸化チタンが存在                 | 不合格  |
| e  | 未処理     | 180                | 0.2              | 20~50             | —                         | —    |

【0027】試料番号f~iはそれぞれ、690℃から810℃まで処理温度を変化させて処理したもので、試料番号eは未処理のチタン第2種材である。

【0028】表2から明らかなように、試料番号f(処理温度690℃)では処理後の平均表面粗さRa、処理後の結晶粒の大きさRcとともに試料番号eの未処理のチタン第2種材とほぼ同等で外観品質は良好であるが、表面から1.0μmの深さでの硬度がHv=600と低く充分な厚みを有する硬化層が形成されていない。試料番号i(処理温度810℃)は表面1.0μmの深さでの硬度がHv=1170と高いが、処理後の平均表面粗さがRa=1.2μmと大きく、また処理後の結晶粒もRc=70~230μmに粗大化していて処理後の表面粗れが顕著に認められ処理前の表面状態を維持した硬化処理がなされていない。また処理後の表面には二酸化チタンのピークが明らかに認められるので窒素と酸素が固溶した状態での硬化層が形成されていない。これらに対し試料番号g(処理温度700℃)では表面から1.0μmの深さでの硬度がHv=770と高く、処理後の平均表面粗さはRa=0.25μm、処理後の結晶粒もRc=30~50μmと試料番号eの未処理のチタン第2種材と比較してほとんど変化がなく処理前の表面状態を維持したままの硬化処理がなされている。また、処理後の表面では二酸化チタンや窒化チタンのピークが認められないことから、窒素と酸素が窒化物、酸化物を形成せずに固溶した状態で硬化層を形成している。

表面では二酸化チタンや窒化チタンのピークが認められないことから、窒素と酸素が窒化物、酸化物を形成せず30に固溶した状態で硬化層を形成していることが明らかである。同様に試料番号h(処理温度800℃)では表面から1.0μmの深さでの硬度がHv=940と高く、処理後の平均表面粗さはRa=0.40μm、処理後の結晶粒もRc=30~60μmと試料番号eの未処理のチタン第2種材と比較してほとんど変化がなく処理前の表面状態を維持したままの硬化処理がなされている。また、処理後の表面では二酸化チタンや窒化チタンのピークが認められないことから、窒素と酸素が窒化物、酸化物を形成せずに固溶した状態で硬化層を形成していることが明らかである。

【0029】(実施例3)本発明の第3の実施例を図4、図5を用いて説明する。図4はチタンおよびチタン合金からなる部材を硬化処理するための装置構成を示す模式図で、図5は硬化処理された部材の構造を示す断面模式図である。ガス導入口16とガス排気口20を備えた真空槽12の内部には、基材支持台であるトレイ10上にチタンおよびチタン合金からなる部材8と、チタンおよびチタン合金からなる部材8を加熱して活性化するための加熱手段としてヒーター14が配置されている。50真空槽12の内部をガス排気口20を通じて真空ポンプ

22により、残留ガス雰囲気の影響が排除される $1 \times 10^{-6}$  Torr以下の圧力まで真空排気した後にヒーター-14によりチタンおよびチタン合金からなる部材8を690~810°Cまで30分間加熱し焼鈍処理してから、ガス導入口16のガス導入弁18を開け亜酸化窒素ガスに酸素ガスを混合させたガスを導入し圧力を0.1 Torrに調整した雰囲気中で焼鈍処理したときの温度を保ながら7時間一定に保持して、チタンおよびチタン合金からなる部材8の表面に窒素30と酸素32を吸着及び拡散させて、チタンおよびチタン合金からなる部材8の表面から内部へ窒素30と酸素32を拡散、固溶させて第1の硬化層26と第2の硬化層28からなる表面硬化層24を形成した。この後、ガス導入口16のガス導入弁18を閉じ、ガス排気口20を通じて真空ポンプ22により真空槽12の内部を $1 \times 10^{-3}$  Torr以下

\* 下の圧力まで真空排気してから、ガス導入口16のガス導入弁18を開けアルゴンを導入し圧力を0.5 Torrに調整した雰囲気中で硬化処理したときの温度を保ながら30分間一定に保持した後、ヒーター-14による加熱を停止しアルゴン雰囲気中で常温まで冷却した。

【0030】本実施例3においても、被硬化処理部材には実施例1、実施例2と同様に鏡面外観を有するJIS規格に定義されたチタン第2種材からなる時計ケースを実施例1、実施例2と全く同等な温度条件で処理した後、実施例1、実施例2と同様に、硬さ、表面粗れ、表面組織の結晶粒の大きさ、着色物質である窒化チタンや二酸化チタンの有無を測定した。これらの測定結果を表3に示す。

### 【0031】

【表3】

| 番号 | 処理温度(°C) | 表面から1.0 μmの深さでの(Hv) | 処理後の平均表面粗さRa(μm) | 処理後の結晶粒の大きさRc(μm) | 処理後の表面での窒化チタンまたは二酸化チタンの有無 | 評価結果 |
|----|----------|---------------------|------------------|-------------------|---------------------------|------|
| j  | 690      | 580                 | 0.25             | 20~50             | なし                        | 不合格  |
| k  | 700      | 750                 | 0.25             | 30~50             | なし                        | 合格   |
| l  | 800      | 980                 | 0.40             | 30~65             | なし                        | 合格   |
| m  | 810      | 1070                | 0.9              | 70~200            | 二酸化チタンが存在                 | 不合格  |
| e  | 未処理      | 180                 | 0.2              | 20~50             | —                         | —    |

【0032】試料番号j~mはそれぞれ、690°Cから810°Cまで処理温度を変化させて処理したもので、試料番号eは未処理のチタン第2種材である。

【0033】表3から明らかなように、試料番号j(処理温度690°C)では処理後の平均表面粗さRa、処理後の結晶粒の大きさRcとともに試料番号eの未処理のチタン第2種材とほぼ同等で外観品質は良好であるが、表面から1.0 μmの深さでの硬度がHv=580と低く充分な厚みを有する硬化層が形成されていない。試料番号m(処理温度810°C)は表面1.0 μmの深さでの硬度がHv=1070と高いが、処理後の平均表面粗さがRa=0.9 μmと大きく、また処理後の結晶粒もRc=70~200 μmに粗大化していて処理後の表面粗れが顕著に認められ処理前の表面状態を維持した硬化処理がなされていない。また処理後の表面には二酸化チタンのピークが明らかに認められるので窒素と酸素が固溶した状態での硬化層が形成されていない。これらに対し

試料番号k(処理温度700°C)では表面から1.0 μmの深さでの硬度がHv=750と高く、処理後の平均表面粗さはRa=0.25 μm、処理後の結晶粒もRc=30~50 μmと試料番号eの未処理のチタン第2種材と比較してほとんど変化がなく処理前の表面状態を維持したままの硬化処理がなされている。また、処理後の表面では二酸化チタンや窒化チタンのピークが認められないことから、窒素と酸素が窒化物、酸化物を形成せずに固溶した状態で硬化層を形成していることが明らかである。同様に試料番号l(処理温度800°C)では表面から1.0 μmの深さでの硬度がHv=980と高く、処理後の平均表面粗さはRa=0.40 μm、処理後の結晶粒もRc=30~65 μmと試料番号eの未処理のチタン第2種材と比較してほとんど変化がなく処理前の表面状態を維持したままの硬化処理がなされている。また、処理後の表面では二酸化チタンや窒化チタンのピークが認められないことから、窒素と酸素が窒化物、酸化

物を形成せずに固溶した状態で硬化層を形成していることが明らかである。

【0034】(実施例4) 本発明の第4の実施例を図4、図5を用いて説明する。図4はチタンおよびチタン合金からなる部材を硬化処理するための装置構成を示す模式図で、図5は硬化処理された部材の構造を示す断面模式図である。ガス導入口16とガス排気口20を備えた真空槽12の内部には、基材支持台であるトレイ10上にチタンおよびチタン合金からなる部材8と、チタンおよびチタン合金からなる部材8を加熱して活性化するための加熱手段としてヒーター14が配置されている。真空槽12の内部をガス排気口20を通じて真空ポンプ22により、残留ガス雰囲気の影響が排除される $1 \times 10^{-6}$  Torr以下の圧力まで真空排気した後、ガス導入口16のガス導入弁18を開けヘリウムを導入し圧力を0.5 Torrに調整し、ヒーター14によりチタンおよびチタン合金からなる部材8を690~810°Cまで30分間加熱し焼鈍処理してから、ガス導入口16のガス導入弁18を閉じ、ガス排気口20を通じて真空ポンプ22により真空槽12の内部を $1 \times 10^{-3}$  Torr以下の圧力まで真空排気してから、ガス導入口16のガス導入弁18を開け亜酸化窒素ガスにアンモニアガスを混合させたガスを導入し圧力を0.5 Torrに調整した雰囲気中で焼鈍処理したときの温度を保ながら5時\*

10 \* 間一定に保持して、チタンおよびチタン合金からなる部材8の表面に窒素30と酸素32を吸着及び拡散させて、チタンおよびチタン合金からなる部材8の表面から内部へ窒素30と酸素32を拡散、固溶させて第1の硬化層26と第2の硬化層28からなる表面硬化層24を形成した。この後、ガス導入口16のガス導入弁18を閉じ、ガス排気口20を通じて真空ポンプ22により真空槽12の内部を $1 \times 10^{-3}$  Torr以下の圧力まで真空排気してから、ガス導入口16のガス導入弁18を開けヘリウムを導入し圧力を0.5 Torrに調整した雰囲気中で焼鈍処理したときの温度を保ながら30分間一定に保持した後、ヒーター14による加熱を停止しヘリウム雰囲気中で常温まで冷却した。

20 【0035】本実施例4においても、被焼鈍処理部材には実施例1、実施例2、実施例3と同様に鏡面外観を有するJIS規格に定義されたチタン第2種材からなる時計ケースを実施例1、実施例2、実施例3と全く同等な温度条件で処理した後、実施例1、実施例2、実施例3と同様に、硬さ、表面粗れ、表面組織の結晶粒の大きさ、着色物質である窒化チタンや二酸化チタンの有無を測定した。これらの測定結果を表4に示す。

#### 【0036】

#### 【表4】

| 番号 | 処理温度 (°C) | 表面から 1.0 μm の深さでの (Hv) | 処理後の平均表面粗さ Ra (μm) | 処理後の結晶粒の大きさ Rc (μm) | 処理後の表面での窒化チタンまたは二酸化チタンの有無 | 評価結果 |
|----|-----------|------------------------|--------------------|---------------------|---------------------------|------|
| n  | 690       | 600                    | 0.25               | 20~50               | なし                        | 不合格  |
| o  | 700       | 790                    | 0.25               | 30~50               | なし                        | 合格   |
| p  | 800       | 970                    | 0.40               | 30~65               | なし                        | 合格   |
| q  | 810       | 1160                   | 1.0                | 70~230              | 窒化チタンと二酸化チタンが存在           | 不合格  |
| e  | 未処理       | 180                    | 0.2                | 20~50               | —                         | —    |

【0037】試料番号n~qはそれぞれ、690°Cから810°Cまで処理温度を変化させて処理したもので、試料番号eは未処理のチタン第2種材である。

【0038】表4から明らかなように、試料番号n(処理温度690°C)では処理後の平均表面粗さRa、処理後の結晶粒の大きさRcとともに試料番号eの未処理のチタン第2種材とほぼ同等で外観品質は良好であるが、表

面から1.0 μmの深さでの硬度がHv=600と低く充分な厚みを有する硬化層が形成されていない。試料番号q(処理温度810°C)は表面1.0 μmの深さでの硬度がHv=1160と高いが、処理後の平均表面粗さがRa=1.0 μmと大きく、また処理後の結晶粒もRc=70~230 μmに粗大化していて処理後の表面粗が顕著に認められ処理前の表面状態を維持した硬化処

理がなされていない。また処理後の表面には二酸化チタンと窒化チタンのピークが明らかに認められるので窒素と酸素が固溶した状態での硬化層が形成されていない。これらに対し試料番号o(処理温度700℃)では表面から1.0μmの深さでの硬度がHv=790と高く、処理後の平均表面粗さはRa=0.25μm、処理後の結晶粒もRc=3.0~5.0μmと試料番号eの未処理のチタン第2種材と比較してほとんど変化がなく処理前の表面状態を維持したままの硬化処理がなされている。また、処理後の表面では二酸化チタンや窒化チタンのピークが認められないことから、窒素と酸素が窒化物、酸化物を形成せずに固溶した状態で硬化層を形成していることが明らかである。同様に試料番号p(処理温度800℃)では表面から1.0μmの深さでの硬度がHv=970と高く、処理後の平均表面粗さはRa=0.40μm、処理後の結晶粒もRc=3.0~6.5μmと試料番号eの未処理のチタン第2種材と比較してほとんど変化がなく処理前の表面状態を維持したままの硬化処理がなされている。また、処理後の表面では二酸化チタンや窒化チタンのピークが認められないことから、窒素と酸素が窒化物、酸化物を形成せずに固溶した状態で硬化層を形成していることが明らかである。

【0039】(実施例5)本発明の第5の実施例を図4、図5を用いて説明する。図4はチタンおよびチタン合金からなる部材を硬化処理するための装置構成を示す模式図で、図5は硬化処理された部材の構造を示す断面模式図である。ガス導入口16とガス排気口20を備えた真空槽12の内部には、基材支持台であるトレイ10上にチタンおよびチタン合金からなる部材8と、チタンおよびチタン合金からなる部材8を加熱して活性化するための加熱手段としてヒーター14が配置されている。真空槽12の内部をガス排気口20を通じて真空ポンプ22により、残留ガス雰囲気の影響が排除される $1 \times 10^{-5}$ Torr以下の圧力まで真空排気した後に、ガス\*

\*導入口16のガス導入弁18を開けヘリウムを導入し圧力を0.2Torrに調整し、ヒーター14によりチタンおよびチタン合金からなる部材8を690~810℃まで30分間加熱し焼鈍処理してから、ガス導入口16のガス導入弁18を閉じ、ガス排気口20を通じて真空ポンプ22により真空槽12の内部を $1 \times 10^{-5}$ Torr以下の圧力まで真空排気してから、ガス導入口16のガス導入弁18を開けアンモニアガスに水蒸気を混合させたガスを導入し圧力を0.2Torrに調整した雰

10 囲気中で焼鈍処理したときの温度を保ながら5時間一定に保持して、チタンおよびチタン合金からなる部材8の表面に窒素30と酸素32を吸着及び拡散させて、チタンおよびチタン合金からなる部材8の表面から内部へ窒素30と酸素32を拡散、固溶させて第1の硬化層26と第2の硬化層28からなる表面硬化層24を形成した。この後、ガス導入口16のガス導入弁18を閉じ、ガス排気口20を通じて真空ポンプ22により真空槽12の内部を $1 \times 10^{-5}$ Torr以下の圧力まで真空排気してから、ガス導入口16のガス導入弁18を開けヘリウムを導入し圧力を0.2Torrに調整した雰囲気中で硬化処理したときの温度を保ながら30分間一定に保持した後、ヒーター14による加熱を停止しヘリウム雰囲気中で常温まで冷却した。

【0040】本実施例5においても、被硬化処理部材には実施例1、実施例2、実施例3、実施例4と同様に鏡面外観を有するJIS規格に定義されたチタン第2種材からなる時計ケースを実施例1、実施例2、実施例3、実施例4と全く同等な温度条件で処理した後、実施例1、実施例2、実施例3、実施例4と同様に、硬さ、表面粗れ、表面組織の結晶粒の大きさ、着色物質である窒化チタンや二酸化チタンの有無を測定した。これらの測定結果を表5に示す。

【0041】

【表5】

| 番号 | 処理温度(℃) | 表面から1.0μmの深さでの(Hv) | 処理後の平均表面粗さRa(μm) | 処理後の結晶粒の大きさRc(μm) | 処理後の表面での窒化チタンまたは二酸化チタンの有無 | 評価結果 |
|----|---------|--------------------|------------------|-------------------|---------------------------|------|
| r  | 690     | 570                | 0.25             | 20~50             | なし                        | 不合格  |
| s  | 700     | 770                | 0.25             | 30~50             | なし                        | 合格   |
| t  | 800     | 940                | 0.35             | 30~60             | なし                        | 合格   |
| u  | 810     | 1100               | 0.9              | 70~200            | 窒化チタンと二酸化チタンが存在           | 不合格  |
| e  | 未処理     | 180                | 0.2              | 20~50             | —                         | —    |

【0042】試料番号r~uはそれぞれ、690℃から810℃まで処理温度を変化させて処理したもので、試料番号eは未処理のチタン第2種材である。

【0043】表5から明らかなように、試料番号r(処理温度690℃)では処理後の平均表面粗さRa、処理後の結晶粒の大きさRcとともに試料番号eの未処理のチタン第2種材とほぼ同等で外観品質は良好であるが、表面から1.0μmの深さでの硬度がHv=570と低く充分な厚みを有する硬化層が形成されていない。試料番号u(処理温度810℃)は表面1.0μmの深さでの硬度がHv=1100と高いが、処理後の平均表面粗さがRa=0.9μmと大きく、また処理後の結晶粒もRc=70~200μmに粗大化していて処理後の表面粗れが顕著に認められ処理前の表面状態を維持した硬化処理がなされていない。また処理後の表面には二酸化チタンと窒化チタンのピークが明らかに認められるので窒素と酸素が固溶した状態での硬化層が形成されていない。これらに対し試料番号s(処理温度700℃)では表面から1.0μmの深さでの硬度がHv=770と高く、処理後の平均表面粗さはRa=0.25μm、処理後の結晶粒もRc=30~50μmと試料番号eの未処理のチタン第2種材と比較してほとんど変化がなく処理前の表面状態を維持したままの硬化処理がなされている。また、処理後の表面では二酸化チタンや窒化チタンのピークが認められないことから、窒素と酸素が窒化物、酸化物を形成せずに固溶した状態で硬化層を形成していることが明らかである。同様に試料番号t(処理温度800℃)では表面から1.0μmの深さでの硬度がHv=940と高く、処理後の平均表面粗さはRa=0.35μm、処理後の結晶粒もRc=30~60μmと試料番号eの未処理のチタン第2種材と比較してほとんど変化が

なく処理前の表面状態を維持したままの硬化処理がなされている。また、処理後の表面では二酸化チタンや窒化チタンのピークが認められることから、窒素と酸素が窒化物、酸化物を形成せずに固溶した状態で硬化層を形成していることが明らかである。

【0044】(実施例6)本発明の第6の実施例を図4、図5を用いて説明する。図4はチタンおよびチタン合金からなる部材を硬化処理するための装置構成を示す模式図で、図5は硬化処理された部材の構造を示す断面模式図である。ガス導入口16とガス排気口20を備えた真空槽12の内部には、基材支持台であるトレイ10上にチタンおよびチタン合金からなる部材8と、チタンおよびチタン合金からなる部材8を加熱して活性化するための加熱手段としてヒーター14が配置されている。真空槽12の内部をガス排気口20を通じて真空ポンプ22により、残留ガス雰囲気の影響が排除される1×10<sup>-5</sup>Torr以下圧力まで真空排気した後にヒーター14によりチタンおよびチタン合金からなる部材8を690~810℃まで30分間加熱し焼鈍処理してから、ガス導入口16のガス導入弁18を開けアンモニアガスに酸素ガスを混合させたガスを導入し圧力を0.1Torrに調整した雰囲気中で焼鈍処理したときの温度を保ながら7時間一定に保持して、チタンおよびチタン合金からなる部材8の表面に窒素30と酸素32を吸着及び拡散させて、チタンおよびチタン合金からなる部材8の表面から内部へ窒素30と酸素32を拡散・固溶させて第1の硬化層26と第2の硬化層28からなる表面硬化層24を形成した。この後、ガス導入口16のガス導入弁18を閉じ、ガス排気口20を通じて真空ポンプ22により真空槽12の内部を1×10<sup>-3</sup>Torr以下の圧力まで真空排気してから、ガス導入口16のガス

導入弁18を開けアルゴンを導入し圧力を0.5 Torrに調整した雰囲気中で硬化処理したときの温度を保ながら30分間一定に保持した後、ヒーター14による加熱を停止しアルゴン雰囲気中で常温まで冷却した。

【0045】本実施例6においても、被硬化処理部材には実施例1、実施例2、実施例3、実施例4、実施例5と同様に鏡面外観を有するJIS規格に定義されたチタン第2種材からなる時計ケースを実施例1、実施例2、\*

\*実施例3、実施例4、実施例5と全く同等な温度条件で処理した後、実施例1、実施例2、実施例3、実施例4、実施例5と同様に、硬さ、表面粗れ、表面組織の結晶粒の大きさ、着色物質である窒化チタンや二酸化チタンの有無を測定した。これらの測定結果を表6に示す。

#### 【0046】

#### 【表6】

| 番号 | 処理温度(°C) | 表面から1.0μmの深さでの(Hv) | 処理後の平均表面粗さRa(μm) | 処理後の結晶粒の大きさRc(μm) | 処理後の表面での窒化チタンまたは二酸化チタンの有無 | 評価結果 |
|----|----------|--------------------|------------------|-------------------|---------------------------|------|
| v  | 690      | 560                | 0.25             | 20~50             | なし                        | 不合格  |
| w  | 700      | 760                | 0.25             | 30~50             | なし                        | 合格   |
| x  | 800      | 970                | 0.40             | 30~65             | なし                        | 合格   |
| y  | 810      | 1050               | 0.9              | 70~200            | 窒化チタンと二酸化チタンが存在           | 不合格  |
| e  | 未処理      | 180                | 0.2              | 20~50             | —                         | —    |

【0047】試料番号v~yはそれぞれ、690°Cから810°Cまで処理温度を変化させて処理したもので、試料番号eは未処理のチタン第2種材である。

【0048】表6から明らかなように、試料番号v(処理温度690°C)では処理後の平均表面粗さRa、処理後の結晶粒の大きさRcとともに試料番号eの未処理のチタン第2種材とほぼ同等で外観品質は良好であるが、表面から1.0μmの深さでの硬度がHv=560と低く充分な厚みを有する硬化層が形成されていない。試料番号y(処理温度810°C)は表面1.0μmの深さでの硬度がHv=1050と高いが、処理後の平均表面粗さがRa=0.9μmと大きく、また処理後の結晶粒もRc=70~200μmに粗大化していて処理後の表面粗れが顕著に認められ処理前の表面状態を維持した硬化処理がなされていない。また処理後の表面には二酸化チタンと窒化チタンのピークが明らかに認められるので窒素と酸素が固溶した状態での硬化層が形成されていない。これらに対し試料番号w(処理温度700°C)では表面から1.0μmの深さでの硬度がHv=760と高く、処理後の平均表面粗さはRa=0.25μm、処理後の結晶粒もRc=30~50μmと試料番号eの未処理のチタン第2種材と比較してほとんど変化がなく処理前の表面状態を維持したままの硬化処理がなされている。また、処理後の表面では二酸化チタンや窒化チタンのピークが認められないことから、窒素と酸素が窒化物、酸化物を形成せずに固溶した状態で硬化層を形成していることが明らかである。同様に試料番号x(処理温度800°C)では表面から1.0μmの深さでの硬度がHv=970と高く、処理後の平均表面粗さはRa=0.40μm、処理後の結晶粒もRc=30~65μmと試料番号eの未処理のチタン第2種材と比較してほとんど変化がなく処理前の表面状態を維持したままの硬化処理がなされている。また、処理後の表面では二酸化チタンや窒化チタンのピークが認められないことから、窒素と酸素が窒化物、酸化物を形成せずに固溶した状態で硬化層を形成していることが明らかである。

た、処理後の表面では二酸化チタンや窒化チタンのピークが認められないことから、窒素と酸素が窒化物、酸化物を形成せずに固溶した状態で硬化層を形成していることが明らかである。同様に試料番号x(処理温度800°C)では表面から1.0μmの深さでの硬度がHv=970と高く、処理後の平均表面粗さはRa=0.40μm、処理後の結晶粒もRc=30~65μmと試料番号eの未処理のチタン第2種材と比較してほとんど変化がなく処理前の表面状態を維持したままの硬化処理がなされている。また、処理後の表面では二酸化チタンや窒化チタンのピークが認められないことから、窒素と酸素が窒化物、酸化物を形成せずに固溶した状態で硬化層を形成していることが明らかである。

【0049】これら実施例1、実施例2、実施例3、実施例4、実施例5、実施例6の結果から、チタンおよびチタン合金からなる部材を、真空雰囲気中またはヘリウムもしくはアルゴンを導入した減圧雰囲気中で加熱手段により700~800°Cまで所定時間加熱し焼鈍処理する加熱工程と、窒素成分と酸素成分を含むガスを真空槽内部に導入した減圧雰囲気中で加熱工程と同一温度で所定時間保持しチタンおよびチタン合金からなる部材の表面から内部へ窒素と酸素を熱拡散により拡散、固溶させ硬化層を形成させる硬化処理工程と、ヘリウムもしくは

アルゴンを導入した減圧雰囲気中で常温まで冷却させる冷却工程からなる3工程を通すことにより、チタンおよびチタン合金からなる部材の表面が処理前の表面状態を維持したままで、窒素と酸素が化合物を形成せずに固溶した状態の硬化層を形成させることができた。また、表面硬化層の厚みと表面粗れ防止はガス雰囲気の温度により制御されることが明らかになった。処理温度は高温であるほど窒素と酸素の拡散速度が大きく深い硬化層が得られるが、その一方で結晶粒が粗大化して表面が粗れること、また810°C以上の温度ではチタンおよびチタン合金からなる部材と窒素と酸素が反応し着色物質である窒化チタンなどの窒化物や二酸化チタンなどの酸化物を形成して外観品質を劣化させるため、処理温度は結晶粒が粗大化せず窒化チタンなどの窒化物や二酸化チタンなどの酸化物を形成しない800°C以下にする必要がある。一方、690°C以下の処理温度では窒素と酸素が十分に固溶せず表面硬度が上昇しないため700°C以上の温度が必要である。

【0050】酸素と窒素が固溶した第1の硬化層はチタンおよびチタン合金からなる部材の表面近傍での著しい硬さの向上のために必要であり、酸素が固溶した第2の硬化層は深さ方向への硬さの向上のために必要である。硬化処理工程の処理温度に関しては、690°C以下の温度では窒素と酸素が充分に固溶しないため硬化層が形成されず表面硬度が上昇しないので、700°C以上の温度が必要である。また、810°C以上の処理温度では窒素と酸素の拡散速度が大きく深い硬化層が得られるが、その一方で結晶粒が粗大化して表面が粗れ外観品質が劣化するため、硬化処理工程の処理温度は結晶粒が粗大化しない800°C以下とする必要がある。

【0051】本発明の実施例において、実施例1、実施例2、実施例3、実施例4、実施例5、実施例6とともに被硬化処理部材として時計ケースを用いたが、チタンおよびチタン合金からなる部材とは、時計ケースに限らず、その表面と内部が硬化処理されたものでチタンおよびチタン合金製の時計ケース、時計バンド、ピアス、イヤリング、指輪、メガネフレームなどの装飾用品の他にも、処理前の表面状態を維持したままで硬化処理が可能な部材であれば、前記の装飾用品に限らず適用可能なもの全てを意味するものである。

【0052】本発明の実施例の加熱工程において、実施例1、実施例3、実施例6では $1 \times 10^{-5}$  Torr以下の圧力まで真空排気した真空雰囲気中で、実施例2、実施例5では $1 \times 10^{-5}$  Torr以下の圧力まで真空排気後にヘリウムを導入し0.2 Torrの圧力に調整した雰囲気中で、実施例4では $1 \times 10^{-5}$  Torr以下の圧力まで真空排気後にヘリウムを導入し0.5 Torrの圧力に調整した雰囲気中で、加熱手段により700から800°Cまで30分間加熱し焼鈍処理しているが、焼鈍時間は30分間に限らず、30分以上2時間以

下であれば任意の時間でよい。加熱工程での焼鈍処理は熱間鍛造後の研磨加工により、チタンおよびチタン合金からなる部材上に生じた加工ひずみ層を緩和させることを目的として行なうもので、焼鈍温度は700~800°Cに限らず550~800°Cの範囲内の温度であれば任意の温度で焼鈍処理が可能であるが、加熱工程が終了後直ちに硬化処理工程に移行する必要があるため、加熱工程の処理温度と硬化処理工程の温度を同一にすることが好ましい。従って、加熱工程の処理温度は700~800°Cとする必要がある。

【0053】本発明の実施例の加熱工程において、実施例1、実施例3、実施例6では $1 \times 10^{-5}$  Torr以下の圧力の真空雰囲気中で、実施例2、実施例5では0.2 Torrの圧力に調整したヘリウムの減圧雰囲気中で、実施例4では0.5 Torrの圧力に調整したヘリウムの減圧雰囲気中で焼鈍処理しているが、圧力はこの範囲内の圧力に限らず減圧雰囲気であれば任意の圧力でかまわない。また真空雰囲気、ヘリウムの減圧雰囲気のいずれの雰囲気でもよく。ヘリウムにかえてアルゴンを用いても差し支えがない。

【0054】本発明の実施例の硬化処理工程において、硬化処理工程の処理時間は窒素成分と酸素成分を含むガスを導入して所定の圧力に調整した後、実施例1、実施例2、実施例4、実施例5では加熱工程での温度と同一の温度で5時間、実施例3、実施例6では加熱工程での温度と同一の温度で7時間保持したが、硬化処理工程の処理時間が1時間以下では表面から $1 \mu m$ の深さでのビッカース硬度Hv = 750以上が得られない。また硬化処理工程の処理時間が10時間以上になると表面のビッカース硬度は飽和してしまう。従って、硬化処理工程の処理時間は1~10時間の範囲内の任意の時間でよい。

【0055】本発明の硬化処理工程において、実施例1では亜酸化窒素ガスを、実施例2では亜酸化窒素ガスに水蒸気を混合させたガスを、実施例3では亜酸化窒素ガスに酸素ガスを混合させたガスを、実施例4では亜酸化窒素ガスにアンモニアガスを混合させたガスを、実施例5ではアンモニアガスに水蒸気を混合させたガスを、実施例6ではアンモニアガスに酸素ガスを混合させたガスを用いたが、亜酸化窒素ガスに代えて一酸化窒素ガスもしくは二酸化窒素ガスを使用してもよい。またこれらのガスにヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスを添加しても差支えがない。

【0056】本発明の実施例の硬化処理工程において、実施例1ではガス圧力を0.3 Torrに調整した減圧雰囲気で、実施例2と実施例5ではガス圧力を0.2 Torrに調整した減圧雰囲気で、実施例3と実施例6ではガス圧力を0.1 Torrに調整した減圧雰囲気で、実施例4ではガス圧力を0.5 Torrに調整した減圧雰囲気で硬化処理を行なったが、ガス雰囲気の圧力はこの範囲内の圧力に限定する必要はなく減圧雰囲気であれ

ば任意の圧力でかまわない。

【0057】本発明の実施例の冷却工程において、実施例1、実施例2、実施例3、実施例4、実施例5、実施例6とともに硬化処理工程が終了後、窒素成分と酸素成分を含むガスの供給を停止し真空排気した後にヘリウムもしくはアルゴンを導入した減圧雰囲気中で硬化処理工程と同一温度で30分間保持した後、ヒーターによる加熱を停止しヘリウム雰囲気もしくはアルゴン雰囲気中で常温まで冷却したが、硬化処理工程と同一の温度で30分間保持したのは冷却工程で窒素成分と酸素成分を含むガスを供給しながら冷却すると窒素と酸素が熱拡散しなくなつた後も表面に窒素と酸素が吸着し続け、窒素と酸素が供給過多となり表面で着色物である窒化チタンなどの窒化物や二酸化チタンなどの酸化物を形成するため、加熱手段による加熱を停止する前に真空槽内から窒素成分と酸素成分を含むガス雰囲気からヘリウム雰囲気もしくはアルゴン雰囲気切換えるためである。この硬化処理工程と同一の温度で保持する時間は30分間以上であれば任意の時間でよいが、冷却工程の時間があまり長くなると処理効率が低下するため、30分以上1時間以下が好ましい。重要なことは冷却工程においては、窒素成分と酸素成分を含むガス雰囲気とせずにヘリウム雰囲気もしくはアルゴン雰囲気として常温まで冷却することである。

【0058】本発明の実施例の冷却工程において、実施例1、実施例3、実施例6ではアルゴンを導入し圧力を0.5 Torrに調整した減圧雰囲気中で、実施例2、実施例5ではヘリウムを導入し圧力を0.2 Torrに調整した減圧雰囲気中で、実施例4ではヘリウムを導入し圧力を0.5 Torrに調整した減圧雰囲気中で常温まで冷却を行なつてゐるが、圧力はこの範囲内の圧力に限らず減圧雰囲気であれば任意の圧力でかまわない。またヘリウムの減圧雰囲気、アルゴンの減圧雰囲気のいずれの雰囲気としても構わない。

【0059】本発明においては、処理前の表面状態を維持したままで窒化チタンなどの窒化物や二酸化チタンなどの酸化物を形成させずに、窒素と酸素が固溶した硬化層を有する硬化部材を得ることが目的であるため、その硬化処理方法は上記方法に限定することはなくプラズマを用いても良い。重要なことは処理前後で平均表面粗さがほとんど変化することなく、さらに結晶粒が粗大化せずに、窒素と酸素が固溶している構造をとることにある。

【0060】本発明において、被硬化処理部材にはチタンおよびチタン合金を用いたが、チタンとは純チタンを主体とする金属部材を意味し、JIS規格で定義されているチタン第1種、チタン第2種、チタン第3種などをいう。またチタン合金とは、純チタンを主体とする金属にアルミニウム、バナジウム、鉄などを添加した金属部材を意味し、JIS規格で定義されているチタン60

種、チタン60E種などをいう。この他にも、各種チタン合金および各種チタン基の金属間化合物がチタン合金に含まれる。

#### 【0061】

【発明の効果】以上述べてきたように本発明によればチタンおよびチタン合金からなる部材に対して、真空雰囲気もしくは減圧のヘリウム雰囲気もしくは減圧のアルゴン雰囲気中で加熱手段により700～800℃まで所定時間加熱し焼鈍処理した後、窒素成分と酸素成分を含む

ガスを真空槽内部に導入した減圧雰囲気中で加熱状態と同一温度を所定時間保持しチタンおよびチタン合金からなる部材の表面から内部へ窒素と酸素を熱拡散により拡散、固溶させ硬化層を形成させた後、減圧のヘリウム雰囲気もしくは減圧のアルゴン雰囲気中で常温まで冷却されることにより、チタンおよびチタン合金からなる部材への硬化処理が可能となった。また、本発明によって得られた部材は硬化処理後も硬化処理前の表面状態が維持されるため装飾性能の高い鏡面外観品質が低下しないことから、装飾性を高めた実用域の装飾部材を提供することが可能となった。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における硬化処理方法の工程を示す図である。

【図2】本発明における処理温度とビッカース硬度の相関関係を示す図である。

【図3】本発明における処理温度と表面での窒化物や酸化物の形成の有無を示す薄膜X線回折によるピーク図である。

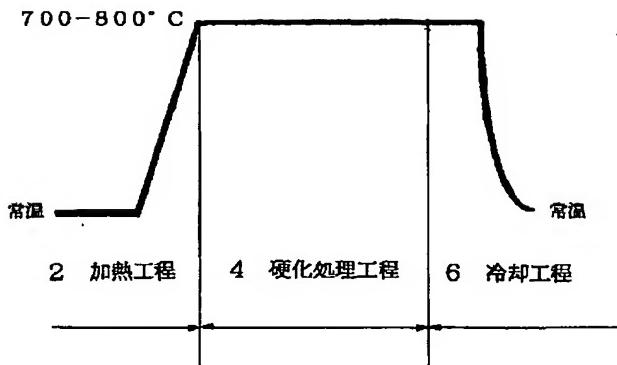
【図4】本発明の一実施例である部材の硬化処理方法を説明するための装置構成を示す模式図である。

【図5】本発明の一実施例である部材の構造を示す断面模式図である。

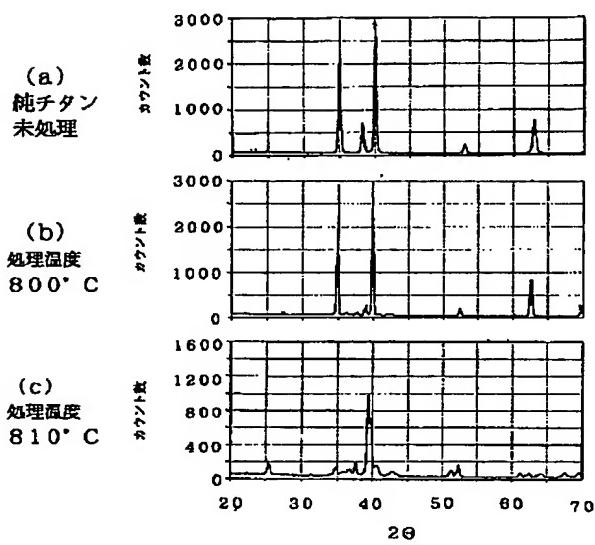
#### 【符号の説明】

- 2 加熱工程
- 4 硬化処理工程
- 6 冷却工程
- 8 硬化部材
- 10 トレイ
- 12 真空槽
- 14 ヒーター
- 16 ガス導入口
- 18 ガス導入弁
- 20 ガス排気口
- 22 真空ポンプ
- 24 表面硬化層
- 26 第1の硬化層
- 28 第2の硬化層
- 30 窒素
- 32 酸素

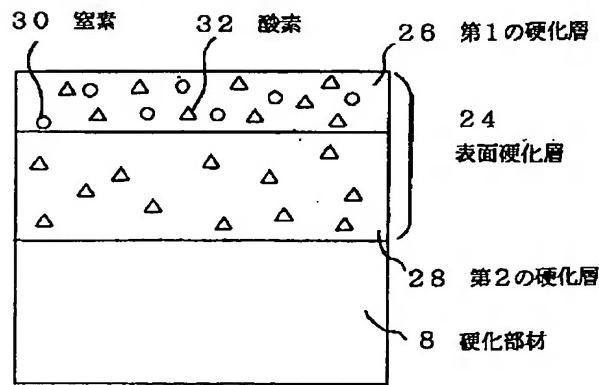
【図1】



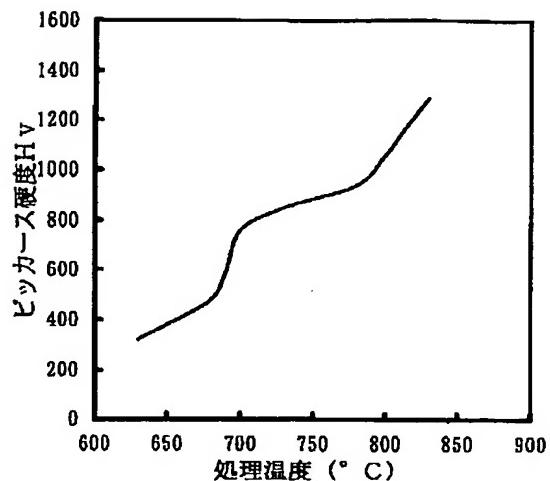
【図3】



【図5】



【図2】



【図4】

